

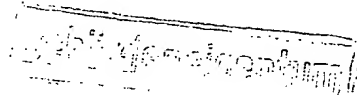
⑤1

Int. Cl. 3:

H 01 M 12/06

①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 30 25 476 A 1

①1

Offenlegungsschrift 30 25 476

②1

Aktenzeichen: P 30 25 476.3

②2

Anmeldetag: 4. 7. 80

④3

Offenlegungstag: 12. 2. 81

③0

Unionspriorität:

③2 ③3 ③1

27. 7. 79 V.St.v.Amerika 61776

⑤4

Bezeichnung: Metall/Luft-Zelle

⑦1

Anmelder: Gould Inc., Rolling Meadows, Ill. (V.St.A.)

⑦4

Vertreter: Tischler, H., Dipl.-Ing.; Kern, W., Dipl.-Ing.;
Brehm, H.-P., Dipl.-Chem. Dr.phil.nat.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2

Erfinder: Doddapaneni, Narayana, Horsham, Pa.;
Gibbard, Henry Frank, Schaumburg, Ill. (V.St.A.)

DE 30 25 476 A 1

GOULD INC.
10 Gould Center,
Rolling Meadows, Illinois 60008,
U. S. A.

4. Juli 1980

GD-32

Metall/Luft-Zelle

Patentansprüche:

1. Metall/Luft-Zelle mit
einem für Gas und Flüssigkeit im wesentlichen undurchblässigen Gehäuse;
einem Elektrolyten innerhalb des Gehäuses;
einer in dem Gehäuse angeordneten Anode in Kontakt mit dem Elektrolyten, wobei die Anode metallisches Material enthält;
einer elektrisch leitenden Verbindung der Anode mit einem ersten äußeren Anschluß;
einer in dem Gehäuse angeordneten Kathodenanordnung;
ein m Separator zwischen Anode und Kathodenanordnung, welcher die elektronische Leitfähigkeit verhindert, jedoch den Ionen-

030067/0671

transport zwischen Anode und Kathodenanordnung nicht unterbindet;

einer elektrisch leitenden Verbindung der Kathodenanordnung mit einem zweiten äußeren Anschluß; und

einem die Gasdiffusion zulassenden Mittel, um Gas in die Kathodenanordnung hinein- und aus dieser heraus-diffundieren zu lassen;

dadurch gekennzeichnet, daß

die Kathodenanordnung wenigstens in katalytisch wirksamer Menge Kobaltphthalozyanin enthält.

2. Metall/Luft-Knopfzelle mit

einem Anodenbecher und einem Kathodenbecher;

wobei der Anodenbecher eine Fläche zum Anliegen des Kathodenbechers und zur Bildung eines äußeren Anodenanschlusses aufweist;

einem in dem Anodenbecher angeordneten metallischen Material;

einem Elektrolyten in Kontakt mit dem metallischen Material;

wobei der Kathodenbecher eine Fläche zum Anliegen des Anodenbechers und zur Bildung eines äußeren Kathodenanschlusses aufweist;

einer in dem Kathodenbecher angeordneten Kathodenanordnung;

einem zwischen dem metallischen Material und der Kathoden-

anordnung angeordneten und diese trennenden Separator, welcher

eine elektronische Leitfähigkeit verhindert, jedoch den

Ionentransport zwischen metallischem Material und Kathoden-

anordnung nicht unterbindet;

030067/0671

einer Isoliervorrichtung, um den äußeren Anodenanschluß von dem äußeren Kathodenanschluß elektrisch zu isolieren; einem die Gasdiffusion zulassenden Mittel, um Gas in die Kathodenanordnung hinein- und aus dieser herausdiffundieren zu lassen; und einer den Anodenbecher mit dem Kathodenbecher verbindenden Dichtvorrichtung, um eine für Gas und Flüssigkeit im wesentlichen dichte elektrische Knopfzelle zu erhalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenanordnung wenigstens in katalytisch wirksamer Menge Kobaltphthalozyanin enthält.

3. Zelle nach Anspruch 1 bzw. Knopfzelle nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das metallische Material im wesentlichen Zink ist.

4. Zelle bzw. Knopfzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt ein alkalisches Medium ist.

5. Zelle bzw. Knopfzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenanordnung zusätzlich Kohlenstoff enthält.

6. Zelle bzw. Knopfzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenanordnung zusätzlich ein zwischen der Kathodenanordnung und dem die Gasdiffusion zulassenden Mittel angeordnetes hydrophobes Element aufweist, so daß das in die Kathodenanordnung hinein- und

030067/0671

aus dieser herausdiffundierende Gas das hydrophobe Element passieren muß.

7. Zelle bzw. Knopfzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathodenanordnung einen elektrisch leitenden Stromsammler aufweist.

8. Zelle bzw. Knopfzelle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das die Gasdiffusion zulassende Mittel wenigstens eine Öffnung in dem Gehäuse ist.

9. Zelle bzw. Knopfzelle nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnungsweite der Öffnung die Gasmenge begrenzt, die pro Zeiteinheit in die Kathodenanordnung ein- und austritt.

030067/0671

GOULD INC.
10 Gould Center,
Rolling Meadows, Illinois 60008,
U. S. A.

4. Juli 1980

GD-32

Metall/Luft-Zelle

Beschreibung:

Die vorliegende Erfindung betrifft hauptsächlich die Auswahl und Anwendung eines Katalysators in sogenannten elektrischen Metall/Luft-Zellen; insbesondere betrifft die Erfindung die Auswahl und Anwendung eines Katalysators, der in der Luft-Kathodenanordnung die elektrochemische Reduktion von Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre bewirken soll.

Es ist bekannt, in den Elektroden einer Brennstoffzelle behandeltes oder "aktiviertes" Kobaltphthalocyanin einzusetzen. In der typischen Bedeutung bezeichnet "Brennstoffzelle" eine

030067/0671

Vorrichtung, ein System oder einen Apparat, mit welchem die chemische Energie eines strömenden, brennbaren Brennstoffes an einer sich nicht verzehrenden oder inerten Elektrode elektrochemisch in elektrische Energie umgewandelt wird. Die echte Brennstoffzelle ist für einen ununterbrochenen Betrieb ausgelegt und wird in geeigneter Weise von zwei außerhalb der Zelle gelegenen Quellen mit Brennstoff und Sauerstoff versorgt. Derartige Zellen weisen zumindest zwei sich nicht verzehrende oder inerte Elektroden auf, welche die Funktion einer Anode und der Kathoden in einem Elektrolyten ausüben, der seinerseits die Ionenleitung zwischen den Elektroden gewährleistet. Ferner sind elektronisch leitende Verbindungen zwischen Anode und Kathode mit ihrem jeweiligen Anschluß außerhalb des Elektrolyten vorgesehen.

Weiterhin ist es notwendig, das Kobaltphthalocyanin zu behandeln oder zu "aktivieren", um dessen katalytische Wirksamkeit in Brennstoffzellen zu steigern. Bezüglich beispielhafter Quellen, welche im einzelnen die notwendigen Maßnahmen zur Anwendung von Kobaltphthalocyanin in einer Brennstoffzellenumgebung beschreiben, sei auf die US-Patentschrift 3 585 079 (Richter) und den Beitrag von Jasinski in "Journal of the Electrochemical Society" 112, S. 526-528 (1965) verwiesen.

Die Bezeichnung "elektrische Metall/Luft-Zelle" bzw. kurz "Metall/Luft-Zelle" wird im Rahmen dieser Unterlagen und von der Fachwelt zur Bezeichnung einer Vorrichtung oder

030067/0671

030067/0671

3025476

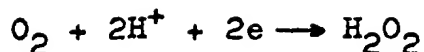
- 7 -

eines Apparates benutzt, der im Unterschied zu den oben genannten Brennstoffzellen weder eine sich nicht verzehrende oder inerte negative Elektrode aufweist, noch die ununterbrochene Versorgung mit Brennstoff aus einer außerhalb der Zelle gelegenen Quelle erfordert. Die Metall/Luft-Zelle weist eine Anode aus metallischem Material auf, das elektrochemisch oxidiert wird, wenn die Zelle elektrische Energie erzeugt. Die Reduktion erfolgt in der Luft-Kathode der Metall/Luft-Zelle, welche mit Sauerstoff versorgt wird, indem Luft in die Zelle hineindiffundiert.

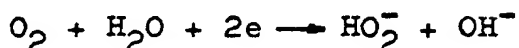
Ferner ist die Anwendung von Katalysatoren bekannt, um die elektrochemische Umwandlung zu fördern, welche an der Luft-Elektrode in der Zelle stattfindet. Darüberhinaus muß das als Katalysator eingesetzte Material auch bestimmte andere Eigenschaften aufweisen, zum Beispiel muß dieses Material gegenüber der Einwirkung des Elektrolyten in der Zelle beständig sein.

Ferner ist es wünschenswert, daß der Katalysator die Eigenschaft besitzt, in gutem Ausmaß Peroxid zu zersetzen, um die Zellspannung zu steigern und mögliche Kapazitätsverluste zu vermeiden. Das elektrische Potential der Luft-Kathode ist in bestimmter Weise mit der Bildung von Peroxiden verknüpft und ist im wesentlichen umgekehrt proportional zur Bildung von Peroxiden. Die in saurem Elektrolyten an der Luft-Kathode ablaufende Reaktion kann wie folgt formuliert werden:

030067/0671



In alkalischem Elektrolyten kann diese Reaktion wie folgt formuliert werden:



Hieraus ergibt sich das Standardreduktionspotential bei 25°C in saurem Elektrolyten wie folgt:

$$E^0 = E - 0,0295 \log \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]}$$

in alkalischem Elektrolyten ergibt sich dieses Standardreduktionspotential zu:

$$E^0 = E - 0,0295 \log \frac{P_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-] [\text{HO}_2^-]}$$

Eine überschüssige Peroxidkonzentration wird die Zellspannung erheblich herabsetzen. Da darüberhinaus das Peroxid mit dem Anodenmaterial reagiert, verursacht ein Peroxidüberschuß einen Kapazitätsverlust. Um diese Auswirkungen möglichst gering zu halten, werden in die Luft-Kathode Katalysatoren eingearbeitet, welche den vorhandenen Peroxidanteil verringern oder das Peroxid zersetzen. Weiterhin wird der bei der Peroxidzerstörung anfallende Sauerstoff elektrochemisch in der Kathodenanordnung anstelle einer äquivalenten Menge Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre umgesetzt.

Damit ein Material einen brauchbaren Katalysator für eine solche Luft-Kathode darstellt, muß es eine Reihe verschiedener

030067/0671

Kriterien erfüllen. Zum Beispiel erfordern wirtschaftliche Erwägungen, daß das Material relativ preiswert ist, damit es in den erforderlichen Mengen eingesetzt werden kann.

Ein Beispiel für eine Metall/Luft-Zelle ist die handelsüblich zugängliche Zink/Luft-Knopfzelle. Diese Knopfzelle weist einen Anodenbecher auf, welcher amalgamiertes Zink enthält; dieser Anodenbecher ist mit einem passenden Kathodenbecher verbunden, welcher die Luft-Kathodenanordnung enthält. Ein in einer solchen Kathodenanordnung häufig verwendeter Katalysator ist Braunstein bzw. Mangandioxid (MnO_2). Im Kathodenbecher sind eine oder mehrere kleine Luftlöcher ausgespart, welche den Luftzutritt in die Zelle beschränken, so daß die Menge an Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre begrenzt ist, welche die Luft-Kathodenanordnung erreicht. Zumeist wird der Grenzstrom der Zelle gesteigert, wenn die Öffnungsweite dieser Luftlöcher erhöht wird. Andererseits werden bei einer Vergrößerung der Öffnungsweite dieser Luftlöcher auch das Eindringen von Wasserdampf und Kohlendioxid in die Zelle gesteigert. Eine zu starke Aufnahme dieser Gase hat jedoch nachteilige Auswirkungen auf die Zellenkapazität und nachfolgend auch auf die Lebensdauer der Zelle. Daher ist eine Vergrößerung der Öffnungsweite dieser Luftlöcher unerwünscht.

Im Hinblick auf diese Beschränkungen sind Zink/Luft-Knopfzellen nicht geeignet, eine adäquate Energiemenge bereitzustellen, wie sie für bestimmte Geräte benötigt wird, beispiels-

030067/0671

weise für Hörhilfen mit Gleichtaktverstärkung, welche etwa einen Energiebedarf von 10 Milliampere haben, ohne die Lebensdauer solcher Zellen erheblich herabzusetzen. Sofern die Öffnungsweite der Luftlöcher erhöht wird, um den für solche Geräte erforderlichen höheren Grenzstrom bereitzustellen, wird die Beständigkeit der Zelle gegenüber Umwelteinwirkungen drastisch herabgesetzt und ihre Lebensdauer auf nicht akzeptable Werte verkürzt.

Davon ausgehend besteht die Aufgabe dieser Erfindung darin, eine Metall/Luft-Zelle bereitzustellen, welche höhere Spannungen bei brauchbarer Stromentnahme ermöglicht.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung besteht darin, die Lebensdauer von Metall/Luft-Zellen zu steigern und deren Kapazitätsverlust zu verhindern.

Ein weiteres Ziel dieser Erfindung besteht darin, Metall/Luft-Knopfzellen bereitzustellen, die höhere Grenzströme ohne Steigerung der Öffnungsweite der Luftlöcher zulassen.

Ein weiteres Ziel der Erfindung besteht darin, einen preiswerten, beständigen Katalysator anzugeben, der einfach und zweckmäßig für die Anwendung in Metall/Luft-Zellen geeignet ist.

Schließlich besteht ein weiteres Ziel der vorliegenden Erfindung darin, einen Katalysator anzugeben, der ein höheres Per-

030067/0671

oxid-Zersetzungsvermögen in Metall/Luft-Zellen aufweist.

Die erfindungsgemäße Lösung dieser Aufgabe und Ziele ist eine Metall/Luft-Zelle, insbesondere eine Metall/Luft-Knopfzelle, mit Kobaltphthalozyanin als Katalysator in der Kathodenanordnung, um die elektrochemische Reduktion des positiven Aktivmaterials, nämlich Sauerstoff, zu fördern. Zu der Zelle gehört eine Anode, welche das metallische Material in Kontakt mit einem Elektrolyten enthält, welche Anode elektrisch leitend mit einem ersten äußeren Anschluß verbunden ist. Ein Separator trennt die Anode von der Kathodenanordnung, verhindert eine elektronische Leitfähigkeit, ohne jedoch den Ionentransport zu unterbinden. Die Kathodenanordnung ist elektrisch leitend mit einem zweiten äußeren Anschluß verbunden. Diese Elemente befinden sich in einem Gehäuse, das im wesentlichen undurchlässig für Gas und Flüssigkeit ist, jedoch ein die Gasdiffusion gewährleistendes Mittel aufweist, um das Eindiffundieren von Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre in die Kathodenanordnung und aus dieser wieder heraus zu gewährleisten.

Die Erfindung wird nachfolgend im einzelnen anhand von Ausführungsformen mit Bezugnahme auf die Fig. 1 bis 6 erläutert; es zeigt:

Fig. 1 in einer Schnittdarstellung eine Metall/Luft-Knopfzelle;

030067/0671

Fig. 2 eine Draufsicht auf eine Metall/Luft-Knopfzelle;

Fig. 3 eine Metall/Luft-Knopfzelle von unten gesehen;

Fig. 4 in Form einer graphischen Darstellung die Halbzellen-Polarisation einer Luft-Kathode für erfindungsgemäßen sowie bekannten Katalysator;

Fig. 5 in Form einer graphischen Darstellung die Polarisationskurven von Metall/Luft-Knopfzellen, die zum einen mit Kobaltphthalocyanin und zum anderen mit Mangandioxid als Katalysator ausgestattet sind; und

Fig. 6 in Form einer graphischen Darstellung die Zellenentladungskurven von Metall/Luft-Knopfzellen, die zum einen mit Kobaltphthalocyanin und zum anderen mit Mangandioxid als Katalysator ausgestattet sind.

Mit Bezugnahme auf die Fig. 1, 2 und 3 wird nachfolgend eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung erläutert. Zu der Metall/Luft-Knopfzelle 10 gehören ein Kathodenbecher 11, ein Anodenbecher 12, das Anodenmaterial 13, ein Separator 33 und die Kathodenanordnung 15. Obwohl die Ausbildung und Anordnung dieser Elemente in der für eine Knopfzelle typischen Ausgestaltung dargestellt ist, ist das Gehäuse der erfindungsge-

030067/0671

mäßen Metall/Luft-Zellen weder auf einen bestimmten Aufbau noch auf eine bestimmte Größe beschränkt.

Der Anodenbecher 12 enthält den mit dem Anodenmaterial 13 vermischten Elektrolyten, so daß diese in gegenseitigem Kontakt sind. Bei der bevorzugten Ausführungsform gewährleistet die elektrisch leitende Verbindung von Anodenmaterial 13 zu einem ersten äußeren Anschluß der Anodenbecher 12 selbst.

Das Anodenmaterial 13 ist von der Kathodenanordnung 15 durch einen Separator 33 getrennt, welcher zwischen dem Anodenmaterial 13 und der Kathodenanordnung 15 angeordnet ist. Der Separator 33 verhindert die elektronische Leitfähigkeit, unterbindet jedoch den Ionentransport nicht. Bei der bevorzugten Ausführungsform sind für das Anodenmaterial 13 Zink oder amalgamiertes Zink vorgesehen, das mit dem Elektrolyten, vorzugsweise Kaliumhydroxid, vermischt ist.

Obwohl nach der bevorzugten Ausführungsform für das metallische Material in der Anode Zink oder amalgamiertes Zink vorgesehen sind, soll die Erfindung darauf keineswegs beschränkt sein. Lediglich im Sinne eines Beispiels, ohne darauf beschränkt zu sein, können als andere metallische Materialien Eisen, Cadmium, Magnesium, Blei, Aluminium, Calcium, Gallium, Indium, deren geeignete Verbindungen und Mischungen vorgesehen

030067/0671

werden. Unter metallischem Material wird ein Material verstanden, das Metall in irgendeiner Form aufweist, unabhängig davon, ob das Metall in chemisch reiner Form, oder in Form einer Verbindung, oder in Form eines Gemisches mit anderen Bestandteilen vorliegt.

Für die Erfindung ist besonders bezeichnend, daß die Kathodenanordnung 15 wenigstens in katalytisch wirksamer Menge Kobaltphthalocyanin enthält. Darüberhinaus kann das Kathodenmaterial 32 (ohne darauf beschränkt zu sein) typischerweise Kohlenstoff und ein hydrophobes Bindemittel enthalten, welches innerhalb der gesamten Kathode dispergiert ist.

Als elektrisch leitende Verbindung zwischen der Kathodenanordnung 15 mit einem zweiten äußeren Anschluß ist vorzugsweise (ohne darauf beschränkt zu sein) ein elektrisch leitender Stromsammelr 31 vorgesehen, der in widerstandsarmer, elektrisch leitender Verbindung mit dem Kathodenbecher 11 steht. Der Stromsammelr 31 kann von bekannter Form sein, beispielsweise aus einem Nickelgitter oder Nickeldrahtnetz bestehen.

Der Kathodenbecher 11 weist im wesentlichen runden Querschnitt auf mit einem ringförmigen flachen Abschnitt 24, der von der vertikalen Seitenwand 26 aus radial nach innen geneigt ist, an den sich wiederum eine gewölbte Kappe bzw. ein Dom 23 anschließt. Es ist besonders wichtig, daß ein die Gasdiffusion zulassendes

030067/0671

Mittel vorhanden ist, damit Gas in die Kathodenanordnung 15 hinein- und aus dieser herausdiffundieren kann. Entsprechend der bevorzugten Ausführungsform dienen als die Gasdiffusion gewährleistendes Mittel Öffnungen 20 und 21 in der gewölbten Kappe 23. Obwohl für diese Ausführungsform zwei Öffnungen dargestellt sind, soll dies keinesfalls als Beschränkung der die Gasdiffusion gewährleistenden Mittel verstanden werden. Vielmehr kann die Anzahl und die Öffnungsweite dieser Öffnungen in weitem Umfang variiert werden, um die angestrebte Zellenleistung zu gewährleisten.

Von Bedeutung ist ferner, daß das die Gasdiffusion zulassende Mittel den Durchsatz begrenzt, mit dem Gas in die Kathodenanordnung 15 eintritt und diese verläßt. Die Verringerung der Öffnungsweite der Öffnungen 20 und 21 in der gewölbten Kappe 23 stellen die bevorzugte Maßnahme dar, um die Gasdiffusion in die Zellen hinein herabzusetzen. Obwohl bei der beschriebenen Ausführungsform zwei kleine Öffnungen vorgesehen sind, um die in die Zelle eintretende Gasmenge zu begrenzen, ist zu beachten, daß dies nicht als Beschränkung der Erfindung verstanden werden soll. Darüberhinaus kann die Anzahl und die Öffnungsweite dieser Öffnungen in weitem Umfang variiert werden, um die angestrebte Zellenleistung zu gewährleisten.

In einigen Anwendungsfällen kann es wünschenswert sein, ein hydrophobes Element 30 zwischen der Kathodenanordnung 15 und dem die Gasdiffusion zulassenden Mittel (gemäß der bevorzugten

030067/0671

Ausführungsform die Öffnungen 20 und 21) vorzusehen, so daß das in die Zelle eintretende und diese wieder verlassende Gas das hydrophobe Element 30 passieren muß. Typischerweise ist als Material für das hydrophobe Element 30 ein polymerer Kunststoff vorgesehen, etwa poröses Polytetrafluoräthylen. Andererseits können für diese Art Metall/Luft-Zellen auch andere hydrophobe Materialien vorgesehen werden.

Gemäß der Darstellung nach Fig. 1 ist der untere Randabschnitt 27 des Kathodenbeckers 11 radial nach innen verformt, um unter Preßdruck am Isoliermittel 14 anzuliegen und dieses gegen die Außenwand des Anodenbeckers 12 zu drücken, um die Zelle 10 dicht zu verschließen. Das Isoliermittel 14 weist einen ringförmigen Ansatz auf, der nicht nur den elektrischen Kontakt zwischen dem Kathodenbecher 11 und dem Anodenbecher 12 unterbindet, sondern auch das Austreten von Elektrolyten sicher verhindert. Auf diese Weise ist die Zelle gas- und flüssigkeitsdicht verschlossen, abgesehen von dem die Gasdiffusion zulassenden Mittel.

Die mit Fig. 1 dargestellte Ausführungsform weist eine zusätzliche Besonderheit auf, welche für die Erfindung nicht zwingend, jedoch für diese bevorzugte Ausführungsform wünschenswert ist. Gemäß dieser Besonderheit ist ein poröses, absorbierendes Material, etwa ein Stück Saugpapier oder Pappe 16 auf der Gaszugangsseite der Kathodenanordnung 15 angeordnet, um die gleichmäßige Luftverteilung zu fördern, wenn die Luft in die Zelle eintritt.

030067/0671

Die nachstehenden Beispiele betreffen bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung und sollen die Erfindung weiter erläutern, ohne diese einzuschränken.

Beispiel 1:

Mit Fig. 4 ist die Halbzellenpolarisation einer Luft-Kathode bei Anwendung unterschiedlicher Katalysatoren dargestellt. Abgesehen von dem in der Kathode benutzen Katalysator waren die geprüften Halbzellen identisch. Zum Aufbau der Halbzellen gehörten Zinkbezugselektroden, eine Nickelgegenelektrode und eine 30%ige Kaliumhydroxidlösung als Elektrolyt. Die gesamte Elektrodenfläche betrug $2,0 \text{ cm}^2$. Als Stromsammler diente ein Drahtnetz (Maschenweite etwa $0,375 \text{ mm}$) aus einem $0,15 \text{ mm}$ starken Draht aus Verbundmetall mit 12% Nickel (wie es von National Standard Corporation vertrieben wird). Bei einer Gruppe von geprüften Kathoden war der Kobaltphthalozyanin-Katalysator (in einem Anteil von 5 bis 10% vom Gewicht der fertigen Katalysatormischung) auf 70 bis 75 Gew.-% Ruß (der von Cabot Corporation unter der Bezeichnung Cabot Vulcan XC-72 vertriebenen Sorte) abgeschieden worden. Die Abscheidung erfolgte aus konzentrierter Schwefelsäurelösung, indem diese Lösung mit Eiswasser verdünnt wurde. Der Katalysatormischung wurde ferner eine ausreichende Menge Polytetrafluoräthylen-Pulver (wie es von DuPont unter der Bezeichnung Teflon 30-B vertrieben wird) zugesetzt und sorgfältig dispergiert, bis dessen Anteil 20 Gew.-% der fertigen

030067/0671

Katalysatormischung ausmacht. Das fertige Gemisch wurde getrocknet und daraus Kathoden erzeugt, wobei als Verstärkungseinlage zwei Schichten Polytetrafluoräthylen-Folie (ungesintertes Teflon-Band "Dodge E-125" der Schichtdicke 0,1 mm) diente; ferner wurden zwei Lagen Separatormaterial vorgesehen (eine Lage bestand aus Pellon 2563 der Pellon Corporation und die andere Lage aus Celgard K 72-2 der Celanese Plastic Company). Bei einer anderen Gruppe von geprüften Kathoden enthielt der Katalysator Mangandioxid (10 Gew.-% der fertigen Katalysatormischung), das auf 70 Gew.-% Ruß (Cabot Vulcan XC-72) niedergeschlagen war; die entsprechende Abscheidung erfolgte aus wässriger Mangannitratlösung. Darüberhinaus erfolgte die Herstellung der Vergleichselektroden nach obigen Angaben. Aus den mit Fig. 4 in graphischer Darstellung wiedergegebenen Versuchsergebnissen folgt eindeutig, daß die Anwendung von Kobaltphthalocyanin als ein Katalysator in Metall/Luft-Zellen bei einer gegebenen Stromdichte überraschend höhere Spannungen ergibt, im Vergleich zu bekannten Zellen dieser Art mit herkömmlichem Katalysator.

Beispiel 2:

Zur Herstellung von Metall/Luft-Knopfzellen diente amalgamiertes Zink (angenähert 3,5% Hg-Anteil) als metallisches Material. Die runden Knopfzellen hatten einen Durchmesser von 11,56 mm und eine Höhe von 5,33 mm. Jede Knopfzelle

enthielt als Elektrolyt 0,135 ml 30%ige Kaliumhydroxid-
lösung. Im Kathodenbecher waren 2 Luftlöcher ausgespart,
jeweils mit einem Durchmesser von 0,381 mm. Zwei Gruppen
von Zellen wurden unter identischen Bedingungen geprüft;
abweichend enthielt die Kathodenanordnung der einen Gruppe
10% Kobaltphthalozyanin, 20% Polytetrafluoräthylen und
70% Ruß, während die Kathodenanordnung der anderen Zellen-
gruppe 10% Mangandioxid, 20% Polytetrafluoräthylen und 70%
Ruß enthielt. Die ermittelten Polarisationskurven für beide
Zellengruppen sind in graphischer Darstellung mit Fig. 5
wiedergegeben.

Aus den Versuchsergebnissen folgt ohne weiteres, daß die
Anwendung von Kobaltphthalozyanin als Katalysator in Metall/
Luft-Knopfzellen bei gleicher Öffnungsweite der Luftöffnun-
gen einen überraschend höheren Grenzstrom ergibt, im Ver-
gleich zu der Verwendung von herkömmlichem Katalysator.
Der Anteil an Kobaltphthalozyanin wurde zwischen 5 und 15%
der gesamten Katalysatormischung verändert, und ergab stets
identische Ergebnisse.

Beispiel 3:

Es wurden die Gleichgewichtskonstanten der Peroxidzer-
setzung in 30%iger Kaliumhydroxidlösung bestimmt; als Zersetzungsmi-
tel dienten Ruß, sowie Ruß mit 10% Mangandioxid bzw. Ruß mit
10% Kobaltphthalozyanin; die ermittelten Ergebnisse sind
nachfolgend in der Tabelle angegeben. Sämtliche Gemische

030067/0671

enthielten 20 Gew.-% Polytetrafluoräthylen. Die Versuchsdurchführung erfolgte nach üblichen Maßnahmen, wobei eine vorgegebene Menge Peroxid einem Gemisch aus Katalysatormischung und Elektrolyten (30%iger Kaliumhydroxidlösung) zugesetzt wurde, die Aufschlammung gerührt wurde und nachfolgend die Peroxidkonzentration bestimmt wurde; zur Bestimmung des Rest-Peroxidgehalts wurde Jodid (J^-) zugesetzt und durch Titration mit Thiosulfatlösung die gebildete Menge Jod bestimmt. Eine Darstellung der Abhängigkeit $\ln [H_2O_2]$ gegenüber der Zeit ergab eine Gerade. Aus der Steigung dieser Geraden wurden die Gleichgewichtskonstanten berechnet.

Die Ergebnisse belegen, daß die Geschwindigkeit der Peroxidzersetzung an Kobaltphthalozyanin dreimal größer ist, als die entsprechende Zersetzungsgeschwindigkeit an 10% Mangandioxid auf Kohlenstoff. Berücksichtigt man darüberhinaus das höhere Molekulargewicht von Kobaltphthalozyanin gegenüber Mangandioxid, so ist das Peroxidzersetzungsvermögen von Kobaltphthalozyanin sogar 18mal größer als das Peroxidzersetzungsvermögen von Mangandioxid (bezogen auf 1 Mol Katalysator).

Gleichgewichtskonstanten (k) der Peroxidzerersetzung in
30%iger KOH-Lösung

Katalysatormischung	Gleichgewichtskonstante (k) (1/sec)	Oberflächenbereich (entspr. B.E.T.) (m ² /g)
ohne Zusatz	$5,4 \times 10^{-5}$	-
1 g Kohlenstoff	$6,4 \times 10^{-5}$	128
1 g 10% MnO ₂ auf Kohlenstoff	$1,7 \times 10^{-3}$	60
1 g 10% CoPc auf Kohlenstoff	$5,7 \times 10^{-3}$	66

Das überlegene Peroxidzersetzungsvermögen von Kobaltphthalocyanin (CoPc) ist aus diesen Angaben ohne weiteres ersichtlich. Diese Ergebnisse können zum Teil zur Erklärung der überlegenen Eigenschaften von Kobaltphthalocyanin als Katalysator in Metall/Luft-Zellen herangezogen werden.

Beispiel 4:

Analog zu Beispiel 2 wurden zwei Gruppen Metall/Luft-Knopfzellen hergestellt. Bei der einen Gruppe von Knopfzellen bestand die Katalysatormischung der Kathodenanordnung aus 5% Kobaltphthalocyanin, 20% Polytetrafluoräthylen und 75% Ruß. Für dieses Katalysatormaterial, sowie für eine entsprechende Knopfzelle mit Braunstein als Katalysatormaterial sind die Zellenentladungskurven bei einem Strom von 10 mA in Fig. 6 graphisch dargestellt.

030067/0671

Aus diesen Versuchsergebnissen ist ersichtlich, daß die vorliegende Erfindung die Beschränkungen der bekannten Zellen in erheblichem Ausmaß überwindet. Metall/Luft-Zellen mit Kobaltphthalozyanin als Katalysator können nunmehr in Geräten eingesetzt werden, welche höhere Spannungen und höhere Grenzströme erfordern, ohne die Lebensdauer und die Zellenkapazität zu beeinflussen.

Obwohl die in den obenstehenden Beispielen benutzten Prü fzellen als Primärzellen ausgebildet waren, ist darin keinerlei Beschränkung zu sehen. Als Sekundärzellen dienende Metall/Luft-Zellen mit Kobaltphthalozyanin als Katalysator ergeben die gleichen, überraschend höheren Leistungen.

Zur Herstellung der beschriebenen Metall/Luft-Zellen kann das Kobaltphthalozyanin entweder in seiner monomeren oder in polymerer Form eingesetzt werden. Entsprechend der bevorzugten Ausführungsform wird monomeres Kobaltphthalozyanin verwendet. Kobaltphthalozyanin stellt ein relativ preiswertes Katalysatormaterial dar. Es erfordert vor seiner Anwendung in der Zelle keine besondere Behandlung oder "Aktivierung". Da Kobaltphthalozyanin sowohl in sauren wie in alkalischen Elektrolyten beständig ist, wird es in Metall/Luft-Zellen nicht abgebaut oder sonstwie geschädigt.

Die Erfindung ist im einzelnen mit Bezugnahme auf bevorzugte Ausführungsformen und Beispiele erläutert worden. Für Fach-

leute sind Abänderungen und Modifizierungen möglich, ohne vom Kern der Erfindung abzuweichen, wie er insbesondere mit den Merkmalen der Patentansprüche und deren Äquivalente wiedergegeben ist.

GOULD INC.

4. Juli 1980

10 Gould Center,

GD-32

Rolling Meadows, Illinois 60008

U. S. A.

Metall/Luft-Zelle

Zusammenfassung:

Gegenstand der Erfindung ist eine (elektrische) Metall/Luft-Zelle, bei der als Katalysator in der Kathodenanordnung Kobaltphthalocyanin vorgesehen ist, um die elektrochemische Reduktion des positiven Aktivmaterials, nämlich Sauerstoff, zu fördern. Zu der Zelle gehört eine Anode, welche metallisches Material in Kontakt mit einem Elektrolyten enthält, die in elektrisch leitender Verbindung mit einem ersten äußeren Anschluß steht. Ein Separator trennt die Anode von der Kathodenanordnung, verhindert elektronische Leitfähigkeit, ohne jedoch den Ionentransport zu unterbinden. Die Kathoden-

030067/0671

anordnung steht in elektrisch leitender Verbindung mit einem zweiten äußeren Anschluß. Diese Elemente befinden sich in einem Gehäuse, das im wesentlichen für Gas und Flüssigkeit undurchlässig ist, abgesehen von die Gasdiffusion zulassendem Mittel, welches das Ein- und Ausdiffundieren von Sauerstoff aus der umgebenden Atmosphäre in die Kathodenanordnung zuläßt.

030067/0671

3025476

24

Nummer:

Int. Cl.2:

Anmeldetag:

Offenlegungstag:

30 25 476

H 01 M 12/06

4. Juli 1980

12. Februar 1981

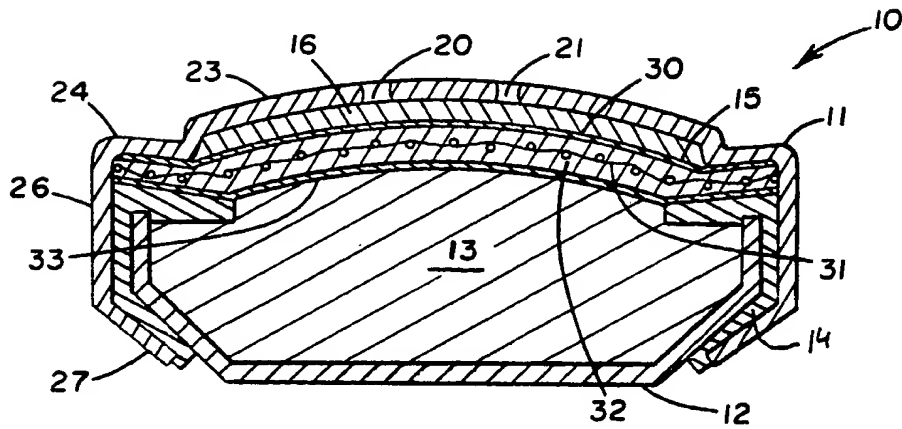


FIG. 1

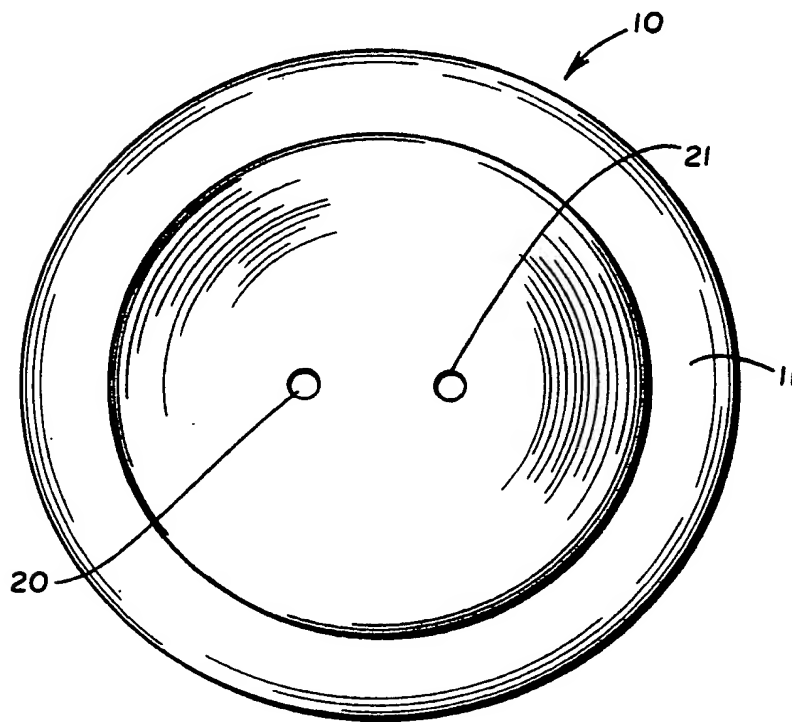


FIG. 2

030067/0671

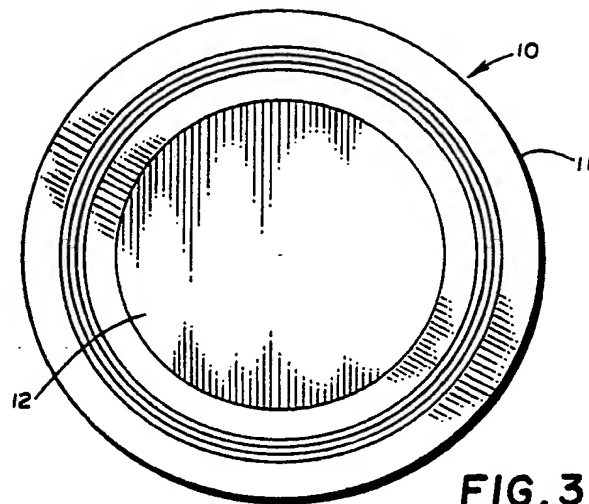


FIG. 3

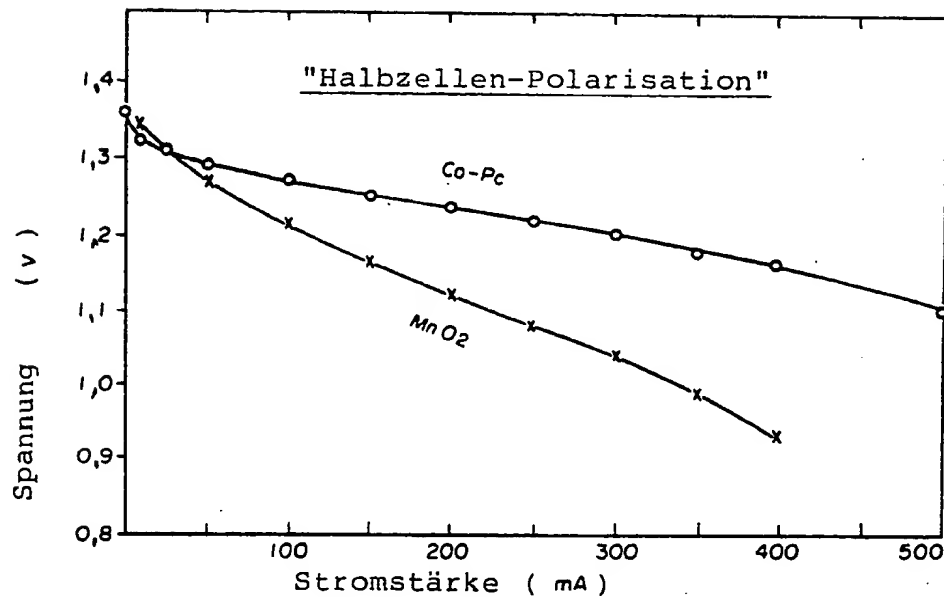


FIG. 4

"Polarisationskurven"

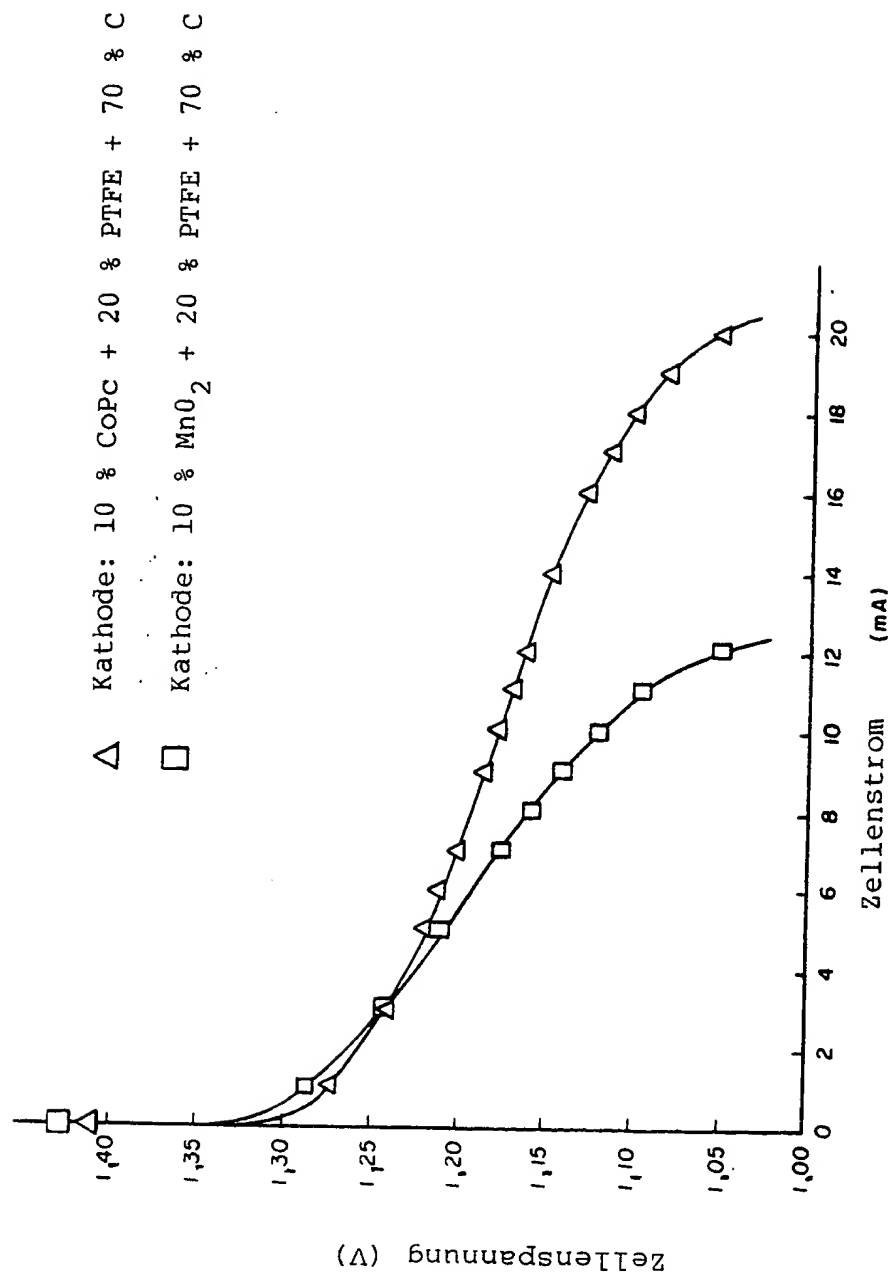


FIG.5

030067/0671

"Entladungskurven bei 10 mA Stromstärke"

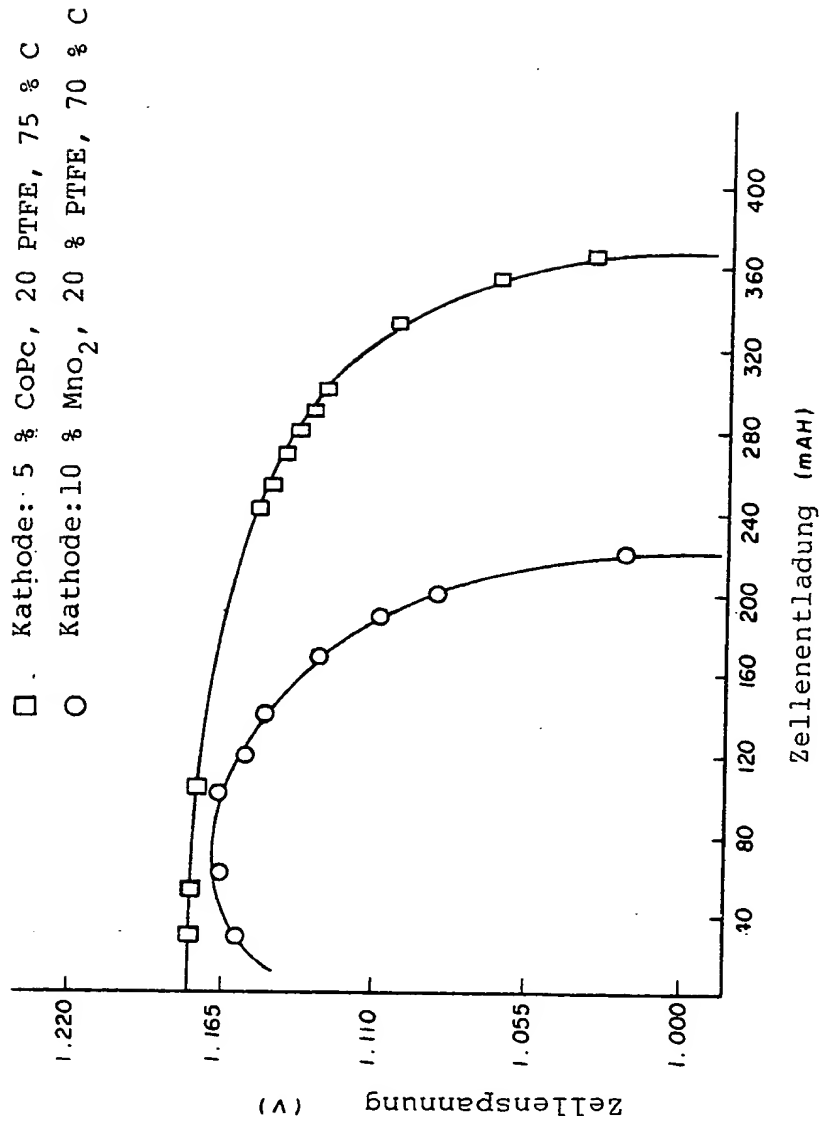


FIG.6

030067/0671